

1-6
66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

I.1 ANSWER 1 OF 1 CA COE GHT 2000 ACS
 AN 128:156625 CA
 TI Nickel hydroxide cathode active mass having cobalt compound coatings for alkaline storage batteries, their preparation, and same battery cathodes
 IN Watada, Shoji; Oshitani, Masahiko; Imaizumi, Junichi; Iida, Toyoshi
 PA Yuasa Battery Co., Ltd., Japan; Tanaka Kagaku Kenkyusho K. K.
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM H01M004-26
 ICS H01M004-52; H01M010-30
 CC 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology)
 FAN. CNT 1

P.D.	1	10
P.	1-10	

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 10021901	A2	19980123	JP 1996-173407	19960703

<--

AB The title cathode active mass comprise $\text{Ni}_{1-z}\text{A}_z(\text{OH})_2\text{B}_w$ grains coated with $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$ [A = Group IB, IIA, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB (excluding Co), B, Al; B = sulfate, nitrate, carbonate, borate, phosphate; x = 0.05-0.5; y = [(valence of A) - 2]x .div. (valence of B); z = 0-0.5; w = [(valence of A) - 2]z .div. (valence of B)]. Alternatively, the coatings are $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x\text{OOH}$ which are formed by chem. oxidn. of $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$. Aq. solns. contg. Co salts contg. B anions and A-B salts are dropped into aq. solns. contg. $\text{Ni}_{1-z}\text{A}_z(\text{OH})_2\text{B}_w$ grains, alkali metal hydroxides, and NH_3 or NH_4^+ -supplying substances by adjusting their pH to 8-13 to form $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$ coatings to give the claimed cathode active mass. Paste-type cathodes for alk. secondary batteries comprising porous substrates filled with the active mass are also claimed. The cathodes showing high elec. cond. are ready for use without leaving a long time which is required for ordinarily manufd. one.

ST battery cathode nickel hydroxide coating cobalt; cobalt
 IT hydroxide coating nickel cathode battery
 Oxidation
 (of Co hydroxide coatings; prepn. of Ni hydroxide grains having Co compd. coatings as alk. storage battery cathode active mass)

IT Battery cathodes
 (prepn. of Ni hydroxide grains having Co compd. coatings as alk. storage battery cathode active mass)

IT 146240-42-8P, Nickel zinc hydroxide $[\text{Ni}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}(\text{OH})_2]$
 RL: DEV (Device component use); PNU (Preparation, unclassified);
 PREP (Preparation); USES (Uses)
 (cathode active mass; prepn. of Ni hydroxide grains having Co compd. coatings as alk. storage battery cathode active mass)

IT 202528-25-4, Cobalt ytterbium hydroxide sulfate
 $(\text{Co}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0.1})$
 RL: DEV (Device component use); USES (Uses)
 (coating; prepn. of Ni hydroxide grains having Co compd. coatings as alk. storage battery cathode active mass)

IT 202528-24-3P, Aluminum cobalt hydroxide oxide $(\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{0.8}(\text{OH})_2\text{O})$
 RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture);

PREP (Preparation) USES (Uses)

(coating; prepn. of Ni hydroxide grains having Co compd. coatings as alk. storage battery cathode active mass)

IT 127276-04-4P, Aluminum cobalt hydroxide sulfate
(AlCo₄(OH)₁₀(SO₄)_{0.5})

RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture);
PEP (Physical, engineering or chemical process); PREP
(Preparation); PROC (Process); USES (Uses)

(coating; prepn. of Ni hydroxide grains having Co compd. coatings as alk. storage battery cathode active mass)

IT 10043-01-3, Aluminum sulfate 10124-43-3, Cobalt sulfate

RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC
(Process)

(in prepn. of Ni hydroxide grains having Co compd. coatings
as alk. storage battery cathode active mass)

特開平10-21901

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/26			H 0 1 M 4/26	E
4/52			4/52	
// H 0 1 M 10/30			10/30	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-173407	(71) 出願人	000006688 株式会社ユアサコーポレーション 大阪府高槻市城西町6番6号
(22) 出願日	平成8年(1996) 7月3日	(71) 出願人	592197418 株式会社田中化学研究所 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10
		(72) 発明者	綿田 正治 大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ アサコーポレーション内
		(72) 発明者	押谷 政彦 大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ アサコーポレーション内
		(74) 代理人	弁理士 青山 傑 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用正極活物質及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池用正極

(57) 【要約】

【課題】 ニッケル水酸化物の粒子表面に被覆させるコバルト化合物の組成及び結晶構造を所定のものに設定することにより、導電性ネットワークの形成を容易なものにできるアルカリ蓄電池用正極活物質を提供することである。

【解決手段】 化学組成が $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_2$ であるニッケル水酸化物の粒子の表面に、化学組成が $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_x$ であるコバルト水酸化物からなる層が形成されていることを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学組成が $\text{Ni}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$ であるニッケル水酸化物の粒子の表面に、化学組成が $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$ であるコバルト水酸化物からなる層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質。但し、上記化学組成式において、Aは、Co以外の元素であって、周期律表の1B族、2A族、2B族、3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、及び8族のいずれかに属する元素、又はホウ素、又はアルミニウムであり、Bは、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、ホウ酸イオン、及びリン酸イオンのいずれかであり、xは0.05～0.5であり、yは $1/2 \times (\text{元素Aの価数}) - 2 \times x \div (\text{イオンBの価数})$ であり、zは0～0.5であり、wは $1/2 \times (\text{元素Aの価数}) - 2 \times z \div (\text{イオンBの価数})$ である。

【請求項2】 化学組成が $\text{Ni}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$ であるニッケル水酸化物の粒子の表面に、化学組成が $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x\text{OOH}$ であるコバルト酸化物からなる層が形成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質。但し、上記化学組成式において、Aは、Co以外の元素であって、周期律表の1B族、2A族、2B族、3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、及び8族のいずれかに属する元素、又はホウ素、又はアルミニウムであり、Bは、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、ホウ酸イオン、及びリン酸イオンのいずれかであり、xは0.05～0.5であり、zは0～0.5であり、wは $1/2 \times (\text{元素Aの価数}) - 2 \times z \div (\text{イオンBの価数})$ である。

【請求項3】 ニッケル水酸化物に対するコバルト水酸化物又はコバルト酸化物の割合が、3～15重量%である請求項1又は2記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項4】 化学組成が $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x\text{OOH}$ であるコバルト酸化物が、化学組成が $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$ であるコバルト水酸化物を化学酸化して得られたものである請求項2記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。但し、上記化学組成式において、Bは、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、ホウ酸イオン、及びリン酸イオンのいずれかであり、yは $1/2 \times (\text{元素Aの価数}) - 2 \times x \div (\text{イオンBの価数})$ である。

【請求項5】 化学組成が $\text{Ni}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$ であるニッケル水酸化物の粒子を反応槽に入れ、コバルトと陰イオンBとからなる塩及び元素Aと陰イオンBとからなる塩を含む水溶液を、アンモニア又はアンモニウムイオン供給体とアルカリ金属水酸化物とを含む水溶液中に、pH8～13に制御しながら滴下して、ニッケル水酸化物の粒子表面に、化学組成が $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$ であるコバルト水酸化物を析出させることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。但し、上記化学組成式において、Aは、Co以外の元素であって、周期律表の1B族、2A族、2B族、3A族、4A族、5A

族、6A族、7A族、及び8族のいずれかに属する元素、又はホウ素、又はアルミニウムであり、Bは、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、ホウ酸イオン、及びリン酸イオンのいずれかであり、xは0.05～0.5であり、yは $1/2 \times (\text{元素Aの価数}) - 2 \times x \div (\text{イオンBの価数})$ であり、zは0～0.5であり、wは $1/2 \times (\text{元素Aの価数}) - 2 \times z \div (\text{イオンBの価数})$ である。

【請求項6】 化学組成が $\text{Ni}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$ であるニッケル水酸化物の粒子を反応槽に入れ、コバルトと陰イオンBとからなる塩及び元素Aと陰イオンBとからなる塩を含む水溶液を、アンモニア又はアンモニウムイオン供給体とアルカリ金属水酸化物とを含む水溶液中に、pH8～13に制御しながら滴下して、ニッケル水酸化物の粒子表面に、化学組成が $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$ であるコバルト水酸化物を析出させ、その後、コバルト水酸化物を化学酸化処理して化学組成が $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x\text{OOH}$ であるコバルト酸化物とすることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。但し、上記化学組成式において、Aは、Co以外の元素であって、周期律表の1B族、2A族、2B族、3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、及び8族のいずれかに属する元素、又はホウ素、又はアルミニウムであり、Bは、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、ホウ酸イオン、及びリン酸イオンのいずれかであり、xは0.05～0.5であり、yは $1/2 \times (\text{元素Aの価数}) - 2 \times x \div (\text{イオンBの価数})$ であり、zは0～0.5であり、wは $1/2 \times (\text{元素Aの価数}) - 2 \times z \div (\text{イオンBの価数})$ である。

【請求項7】 ベースト式電極であって、化学組成が $\text{Ni}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$ であるニッケル水酸化物の粒子の表面に、化学組成が $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$ であるコバルト水酸化物からなる層が形成されているニッケル活物質が、多孔性基板に充填されて構成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極。但し、上記化学組成式において、Aは、Co以外の元素であって、周期律表の1B族、2A族、2B族、3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、及び8族のいずれかに属する元素、又はホウ素、又はアルミニウムであり、Bは、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、ホウ酸イオン、及びリン酸イオンのいずれかであり、xは0.05～0.5であり、yは $1/2 \times (\text{元素Aの価数}) - 2 \times x \div (\text{イオンBの価数})$ であり、zは0～0.5であり、wは $1/2 \times (\text{元素Aの価数}) - 2 \times z \div (\text{イオンBの価数})$ である。

【請求項8】 ベースト式電極であって、化学組成が $\text{Ni}_{1-x}\text{A}_x(\text{OH})_2\text{B}_y$ であるニッケル水酸化物の粒子の表面に、化学組成が $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x\text{OOH}$ であるコバルト酸化物からなる層が形成されているニッケル活物質が、多孔性基板に充填されて構成されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極。但し、上記化学組成式において、Aは、Co以外の元素であって、周期律表の1B族、2A族、2B族、3A族、4A族、5A族、6A族、7A

族、及び8族のいずれかに属する元素、又はホウ素、又はアルミニウムであり、Bは、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、ホウ酸イオン、及びリン酸イオンのいずれかであり、xは0.05~0.5であり、zは0~0.5であり、wは $\{(\text{元素Aの価数}) - 2\} \times z \div (\text{イオンBの価数})$ である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル金属水素化物電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル亜鉛電池等のアルカリ蓄電池に用いられる正極活物質、及びその製造方法、並びにその正極活物質を用いた正極に関するものである。

【0002】

【従来技術及びその課題】ニッケル水素電池やニッケルカドミウム電池の高エネルギー密度化を図る技術として、近年では、正極であるニッケル電極に、従来の焼結式電極に代えてペースト式（非焼結式）電極を用いることが行なわれている。ペースト式ニッケル電極は、電極基板として95%以上の高多孔体を用いているので、活物質である水酸化ニッケルを従来電極よりも多量に充填でき、その結果、高容量且つ高エネルギー密度を可能とするものである。

【0003】しかしながら、ペースト式ニッケル電極において、活物質である水酸化ニッケル粒子を単に充填しただけでは、活物質利用率は60%程度しかなく、実用に至らない。そこで、活物質利用率を高めるために、各種の導電付加剤、例えば、ニッケル粉末、黒鉛粉末、コバルト化合物等の添加が行なわれており、中でも、コバルト酸化物の添加が最も効果的であると言われている。

【0004】しかし、コバルト酸化物の全てが、活物質利用率を高めるための添加剤として有効ではなく、その効果はコバルト酸化物の結晶構造によって大きく左右されることが知られている。例えば、 Co_3O_4 には効果が認められないが、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoO 等のアルカリに可溶なコバルト酸化物には効果が認められている。

【0005】このような有効なコバルト酸化物の作用機構は、次の通りである。即ち、コバルト酸化物がアルカリ水溶液中に溶解して2価のコバルト錯イオンが生成し、この錯イオンが水酸化ニッケル粒子や集電体の表面に水酸化コバルトとして析出し、析出した水酸化コバルトが初充電過程で導電性のオキシ水酸化コバルト（ CoOOH ）に変化することによって活物質粒子間及び集電体間を接続する導電性ネットワークが形成され、これによって高い活物質利用率が可能となる。このことからわかるように、高い活物質利用率を得るためには、コバルト酸化物のアルカリ水溶液中での溶解析出過程が重要であり、導電性ネットワークが十分に形成される必要がある。

【0006】導電性ネットワークを十分に形成するため

に、従来では、ペースト式ニッケル電極を用いた電池にアルカリ電解液を注液して封口した後に、長時間放置し、その間にコバルト添加剤を溶解・分散させて活物質表面全体に均一に水酸化コバルト層を形成させることが行なわれている。しかし、放置時間が長いと、電池組立の後工程、例えば化成工程等を、円滑に進めることができないという問題があった。

【0007】そこで、放置時間を短縮するために、水酸化ニッケル粒子の表面に予め水酸化コバルト層を被覆した活物質粒子を作製することが、例えば特開昭62-234867号公報等で提案されている。更に、被覆する水酸化コバルトの結晶構造を変えることによって、アルカリ電解液への溶解性を高めることも行なわれている。例えば、水酸化コバルトの結晶構造を通常の β 型（層間：4.65Å）から α 型（層間：~8Å）とすることによって、溶解過程の促進が図られている。

【0008】ところで、高濃度アルカリ電解液中では、 β 型水酸化コバルトは、安定しており、その溶解速度は遅い、これに対し、 α 型水酸化コバルトは、不安定であり、コバルト錯イオンを経て安定な β 型水酸化コバルトに変化する。それ故、強固な導電性ネットワークの形成には、 α 型構造のコバルト酸化物が望ましいとされている。しかし、純粋な α 型の水酸化コバルトの合成は非常に困難であり、一般に α 型と言われている水酸化コバルト粉末は、例えば特開昭62-234867号公報のX線回折図に開示されているように、 β 型と α 型とが共存したものであって、本来の特性が未だ十分に引き出されていないものである。この点が更に改良すべき課題として残されている。

【0009】一方、添加剤には、上述した導電性の付与を目的としたもの以外にも、ニッケル電極の充電効率の向上のために、希土類元素や2族元素の酸化物等を複合添加することが行なわれている。これらの化合物は、ニッケル電極の酸素発生電位を貴とし、酸素過電圧を増大させて高温時での充電効率を向上させる作用を有することが知られている。

【0010】しかしながら、このように、目的を別とする複数の添加剤を主活物質である水酸化ニッケル粒子に添加することは、電極基板への活物質の均一な充填を非常に困難としたり、活物質利用率を低下させたりして、製造面及び品質面で安定した生産ができないという問題があった。

【0011】本発明は、上記問題点等に鑑みてなされたものであり、ニッケル水酸化物の粒子表面に被覆させるコバルト化合物の組成及び結晶構造を所定のものに設定することにより、導電性ネットワークの形成を容易なものにできる、アルカリ蓄電池用正極活物質を提供すること、及びそのような活物質の製造方法を提供すること、並びにそのような活物質を用いたアルカリ蓄電池用正極を提供することを、目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質及びその製造方法並びにアルカリ蓄電池用正極は、以下の通りである。但し、その全てにおける化学組成式において、Aは、Co以外の元素であって、周期律表の1B族、2A族、2B族、3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、及び8族のいずれかに属する元素、又はホウ素、又はアルミニウムであり、Bは、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、ホウ酸イオン、及びリン酸イオンのいずれかであり、xは0.05～0.5であり、yは1(元素Aの価数) - 2) × z ÷ (イオンBの価数)であり、zは0～0.5であり、wは1(元素Aの価数) - 2) ÷ z ÷ (イオンBの価数)である。Aの各族に属する元素としては、例えば、イットリウム、エルビウム、ランタン、イットリウム、マンガン、鉄、チタン、銅、カルシウム等が、用いられる。

【0013】請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極活物質は、化学組成が $Ni_{1-x}A_x(OH)_2B_y$ であるニッケル水酸化物の粒子の表面に、化学組成が $Co_{1-x}A_x(OH)_2B_y$ であるコバルト水酸化物からなる層が形成されていることを特徴としている。

【0014】請求項1記載の発明においては、ニッケル水酸化物の粒子の表面にコバルト水酸化物からなる層が形成されているので、導電性ネットワークの形成が容易となり、電池組立後の放置時間が短縮される。また、コバルト水酸化物に元素Aがドーブされているので、(i)コバルト水酸化物がα型構造に保持され、コバルト水酸化物のアルカリ電解液への溶解が促進され、導電性ネットワークの形成が更に容易となる。又は(ii)アルカリ電解液の酸化分解反応が抑制され、電極とした場合の高温時での充電効率が向上する。

【0015】請求項2記載のアルカリ蓄電池用正極活物質は、化学組成が $Ni_{1-x}A_x(OH)_2B_y$ であるニッケル水酸化物の粒子の表面に、化学組成が $Co_{1-x}A_xOOH$ であるコバルト酸化物からなる層が形成されていることを特徴としている。

【0016】請求項2記載の発明においては、ニッケル水酸化物の粒子の表面にコバルト酸化物からなる層が形成されているので、導電性ネットワークの形成が容易となり、電池組立後の放置時間が短縮される。しかも、コバルト酸化物は導電性に優れているので、導電性ネットワークは高効率のものとなり、活物質利用率が向上する。また、コバルト酸化物に元素Aがドーブされているので、アルカリ電解液の酸化分解反応が抑制され、電極とした場合の高温時での充電効率が向上する。

【0017】請求項3記載のアルカリ蓄電池用正極活物質は、請求項1又は2記載の構成に加えて、ニッケル水酸化物に対するコバルト水酸化物又はコバルト酸化物の割合が、3～15重量%である。

【0018】請求項3記載の発明においては、満足でき

る活物質利用率及び電池容量が得られる。なぜなら、3重量%未満の場合では、導電性ネットワークによる充分な導電性が確保されず、活物質利用率の低下が生じ、15重量%を超える場合では、活物質であるニッケル水酸化物の量が減少し、電池容量が小さくなるからである。

【0019】請求項4記載のアルカリ蓄電池用正極活物質は、請求項2記載の構成において、化学組成が $Co_{1-x}A_xOOH$ であるコバルト酸化物が、化学組成が $Co_{1-x}A_x(OH)_2B_y$ であるコバルト水酸化物を化学酸化して得られたものである。

【0020】請求項4記載の発明においては、コバルト水酸化物を得た後、容易にコバルト酸化物が得られる。

【0021】請求項5記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法は、化学組成が $Ni_{1-x}A_x(OH)_2B_y$ であるニッケル水酸化物の粒子を反応槽に入れ、コバルトと陰イオンBとからなる塩及び元素Aと陰イオンBとからなる塩を含む水溶液を、アンモニア又はアンモニウムイオン供給体とアルカリ金属水酸化物とを含む水溶液中に、pH8～13に制御しながら滴下して、ニッケル水酸化物の粒子表面に、化学組成が $Co_{1-x}A_x(OH)_2B_y$ であるコバルト水酸化物を析出させることを特徴としている。

【0022】請求項6記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法は、請求項5と同様にしてコバルト水酸化物を析出させ、その後、コバルト水酸化物を化学酸化処理して化学組成が $Co_{1-x}A_xOOH$ であるコバルト酸化物とすることを特徴としている。

【0023】化学酸化処理に用いる酸化剤としては、過酸化水素、過硫酸カリウム、次亜塩素酸塩等が、用いられる。

【0024】請求項5又は6に記載の発明においては、アンモニア又はアンモニウムイオン供給体が存在しているため、単一結晶構造のコバルト水酸化物が安定して生成される。

【0025】また、請求項6記載の発明においては、コバルト酸化物が容易に得られる。

【0026】請求項7記載のアルカリ蓄電池用正極は、ペースト式電極であって、化学組成が $Ni_{1-x}A_x(OH)_2B_y$ であるニッケル水酸化物の粒子の表面に、化学組成が $Co_{1-x}A_x(OH)_2B_y$ であるコバルト水酸化物からなる層が形成されているニッケル活物質が、多孔性基板に充填されて構成されていることを特徴としている。

【0027】請求項7記載の発明においては、強固な導電性ネットワークが形成されるので、高容量及び高エネルギー密度が可能となる。

【0028】請求項8記載のアルカリ蓄電池用正極は、ペースト式電極であって、化学組成が $Ni_{1-x}A_x(OH)_2B_y$ であるニッケル水酸化物の粒子の表面に、化学組成が $Co_{1-x}A_xOOH$ であるコバルト酸化物からなる層が形成されているニッケル活物質が、多孔性基板に充填さ

れて構成されていることを特徴としている。

【0029】請求項8記載の発明においては、強固且つ高効率の導電性ネットワークが形成されるので、更なる高容量及び高エネルギー密度が可能となる。

【0030】請求項7及び請求項8の多孔性基板としては、穿孔銅板、金属メッシュ、発泡状金属多孔体、繊維状金属多孔体等が、用いられる。

【0031】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の基本的な実施形態について説明するが、本発明はこれに限るものではない。

【0032】「ニッケル活物質粒子の作製」

(1) ニッケル水酸化物粒子の作製：硫酸ニッケルと硫酸亜鉛とを所定の比率で溶解した水溶液に、硫酸アンモニウムを添加してアンミン金属錯体を生成した後、水酸化ナトリウム水溶液を激しく攪拌しながら且つpH10～13に制御しながら滴下し、亜鉛を5モル%固溶した球状のニッケル水酸化物粒子を得た。その化学組成は、 $Ni_{1-x}Zn_x(OH)_2$ であった。

【0033】(2) コバルト水酸化物で被覆されたニッケル水酸化物粒子の作製：(1)で得たニッケル水酸化物粒子を、硫酸アンモニウムと水酸化ナトリウム水溶液とでpH8～13に制御した水溶液中に投入し、これに、硫酸コバルトと硫酸アルミニウムとを所定の比率で混合した水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液を、攪拌しながら且つpH8～13に制御しながら滴下した。この際、所定のpHにて10分間～2時間保持するのが好ましい。

【0034】次いで、ろ過、水洗、真空乾燥して、コバルト水酸化物で被覆されたニッケル水酸化物粒子（以下、ニッケル活物質a粒子と称する）を得た。

【0035】なお、コバルト水酸化物中のアルミニウム量の設定は、水溶液に溶解させるニッケル塩（硫酸ニッケル）とアルミニウム塩（硫酸アルミニウム）の比率を調整して行なった。コバルト水酸化物の被覆量は5重量%であり、コバルト水酸化物の化学組成は、 $Co_{1-x}Al_x(OH)_2(SO_4)_1$ であった。このコバルト水酸化物は、図1のX線回折図が示すように、純粋なα型構造をとっており、アルカリ電解液（6M-KOH水溶液）への溶解速度は、従来のβ型/α型の $Co(OH)_2$ に比較して大きな値を示した。

【0036】(3) コバルト酸化物で被覆されたニッケル水酸化物粒子の作製：(2)で得たニッケル活物質a粒子を、次亜塩素酸水溶液で化学酸化処理して、被覆しているコバルト水酸化物を高次のコバルト酸化物である $Co_{0.8}Al_{1.2}O_{0.9}OH$ に変換させた。即ち、コバルト酸化物で被覆されたニッケル水酸化物粒子（以下、ニッケル活物質b粒子と称する）を得た。このニッケル活物質b粒子の導電率は、オキシ水酸化ニッケルよりも高いものであった。

【0037】「ペースト式正極の作製」

(1) ニッケル活物質a粒子を用いた正極の作製：ニッケル活物質a粒子80重量部に、カルボキシメチルセルロース等の増粘剤を溶解した水溶液20重量部を加え、混練してペースト状とし、これを95%のニッケル多孔体基板に充填し、乾燥後にプレスして正極（以下、正極aと称する）を作製した。

【0038】(2) ニッケル活物質b粒子を用いた正極の作製：ニッケル活物質a粒子に代えてニッケル活物質b粒子を用い、(1)と同様にして正極（以下、正極bと称する）を作製した。

【0039】「アルカリ電解液へのコバルトの溶解性」ニッケル活物質a粒子について、アルカリ電解液中でのコバルトの溶解性を調べた。図2は、コバルト水酸化物中のコバルト/アルミニウムのモル比と、KOH電解液中に一定時間放置した後のコバルト溶解量の相対値との関係を示す。溶解速度は、異種元素（ここではアルミニウム）のドーパ量の増加と共に増大し、モル比0.3で最大となり、0.5でも高い値を維持した。一方、ドーパ量の増加は、導電性ネットワークの形成に必要なコバルト量の減少を招く。従って、異種元素のドーパ量のモル比は0.05～0.5が好ましい。

【0040】「活物質利用率」ニッケル活物質a粒子について、コバルト水酸化物の被覆量と活物質利用率との関係を調べた。図3はその結果を示す。図3からわかるように、被覆量が3重量%以上の場合に、95%以上の高い活物質利用率が得られている。一方、実用的見地から、被覆量を15重量%を超える値とすることは、電池容量を小さくすることとなるので、好ましくない。従って、被覆量は3～15重量%であるのが好ましい。

【0041】「アルカリ電解液中での浸漬時間と活物質利用率との関係」

(1) 正極aについて、アルカリ電解液中での浸漬時間と活物質利用率との関係を調べた。一方、β型水酸化コバルトで被覆された水酸化ニッケル粒子を活物質として用いた正極（比較電極1と称する）と、一酸化コバルト粉末を混合添加した水酸化ニッケル粒子を活物質として用いた正極（比較電極2と称する）についても、同様に調べた。

【0042】図4はその結果を示す。正極aでは、比較電極1、2である従来電極とは異なり、アルカリ電解液への浸漬時間が短時間であっても、高い活物質利用率が得られた。

【0043】このように、正極aでは、ニッケル活物質a粒子のコバルト水酸化物に、異種元素をドーパしているのので、コバルト水酸化物にα型構造をとらせることができ、アルカリ電解液への溶解性が向上する。その結果、電池組立後の放置時間が従来よりも大きく短縮されることとなる。

【0044】(2) 正極bについても、同様に、アルカリ電解液中での浸漬時間と活物質利用率との関係を調べた。

ところ、アルカリ電解液への浸漬時間に殆んど依存することなく、高い活物質利用率が得られた。

【0045】高温時での充電効率にニッケル活物質a粒子のコバルト水酸化物のアルミニウムがイッテルビウムに置換されてなる正極cを作製して、高温40℃での充電効率を調べた。即ち、このニッケル活物質粒子は、化学組成が $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.05}(\text{OH})_2$ であるニッケル水酸化物の粒子表面が化学組成が $\text{Co}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0.1}$ であるコバルト水酸化物により被覆されてなるものであり、被覆量は5重量%である。

【0046】一方、上記比較電極2及び酸化イッテルビウム粉末を混合添加した水酸化ニッケル粒子を活物質として用いた正極(比較電極3と称する)についても同様に調べた。なお、酸化イッテルビウムは、ニッケル電極の充電効率を高める作用を有することが知られている。

【0047】図5はその結果を示す。図5からわかるように、正極cは、比較電極3と同様に、高温時での充電効率が優れている。

【0048】

【発明の効果】

(1) 請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極活物質によれば、ニッケル水酸化物の粒子の表面にコバルト水酸化物からなる層を形成しているので、導電性ネットワークの形成を容易なものにでき、従って、電池組立後の放置時間を短縮でき、電池の製造工程の短縮化を図ることができる。

【0049】また、コバルト水酸化物に元素Aをドーピングしているので、(i) コバルト水酸化物のアルカリ電解液への溶解を促進でき、導電性ネットワークの形成を更に容易なものにできる、又は(ii) アルカリ電解液の酸化分解反応を抑制でき、電極とした場合の高温時での充電効率を向上できる。

【0050】(2) 請求項2記載のアルカリ蓄電池用正極活物質によれば、ニッケル水酸化物の粒子の表面にコバルト酸化物からなる層を形成しているので、導電性ネットワークの形成を容易なものにでき、従って、電池組立後の放置時間を短縮でき、電池の製造工程の短縮化を図ることができる。

【0051】しかも、コバルト酸化物は導電性に優れているので、導電性ネットワークを高効率なものにでき、活物質利用率を向上できる。

【0052】また、コバルト酸化物に元素Aをドーピングしているので、アルカリ電解液の酸化分解反応を抑制でき、電極とした場合の高温時での充電効率を向上でき

る。

【0053】(3) 請求項3記載のアルカリ蓄電池用正極活物質によれば、満足できる活物質利用率及び電池容量を得ることができる。

【0054】(4) 請求項4記載のアルカリ蓄電池用正極活物質によれば、コバルト水酸化物を得た後、容易にコバルト酸化物を得ることができる。

【0055】(5) 請求項5記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法によれば、アンモニア又はアンモニウムイオン供給体が存在しているため、単一結晶構造のコバルト水酸化物を安定して生成でき、請求項1記載の活物質を確実に得ることができる。

【0056】(6) 請求項6記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法によれば、アンモニア又はアンモニウムイオン供給体が存在しているため、単一結晶構造のコバルト水酸化物を安定して生成でき、それ故、コバルト酸化物も安定して生成できる。しかも、コバルト酸化物はコバルト水酸化物を化学酸化処理するだけで得られるので、容易である。従って、請求項2記載の活物質を確実且つ容易に得ることができる。

【0057】(7) 請求項7記載のアルカリ蓄電池用正極によれば、高容量及び高エネルギー密度を可能にできる。

【0058】(8) 請求項8記載のアルカリ蓄電池用正極によれば、更なる高容量及び高エネルギー密度を可能にできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態で作製したコバルト水酸化物のX線回折図である。

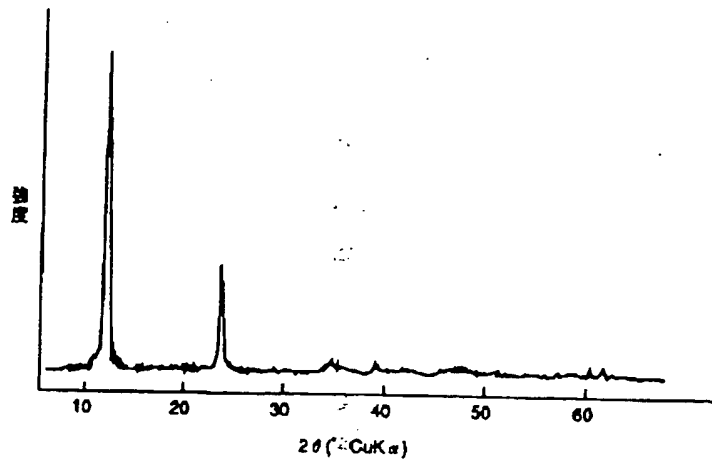
【図2】 本発明の実施形態で作製したコバルト水酸化物で被覆されたニッケル水酸化物粒子に関して、コバルト水酸化物中の異種元素の量とアルカリ電解液中でのコバルトの溶解性との関係を示す図である。

【図3】 本発明の実施形態で作製したコバルト水酸化物で被覆されたニッケル水酸化物粒子に関して、コバルト水酸化物の被覆量と活物質利用率との関係を示す図である。

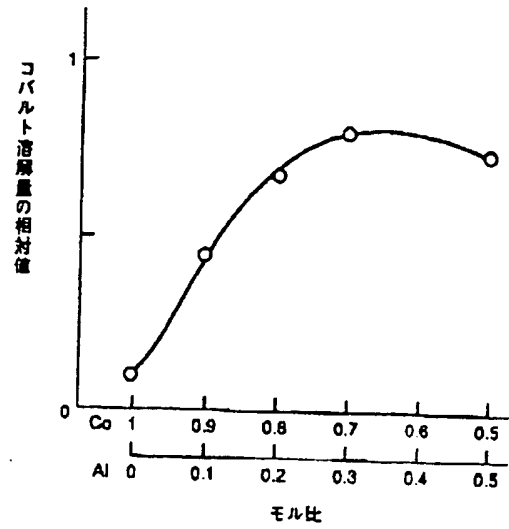
【図4】 本発明の実施形態で作製したコバルト水酸化物で被覆されたニッケル水酸化物粒子を用いて構成した正極に関して、アルカリ電解液中での浸漬時間と活物質利用率との関係を示す図である。

【図5】 本発明の実施形態で作製した別の例のコバルト水酸化物で被覆されたニッケル水酸化物粒子を用いて構成した正極に関して、高温時での充電効率を示す図である。

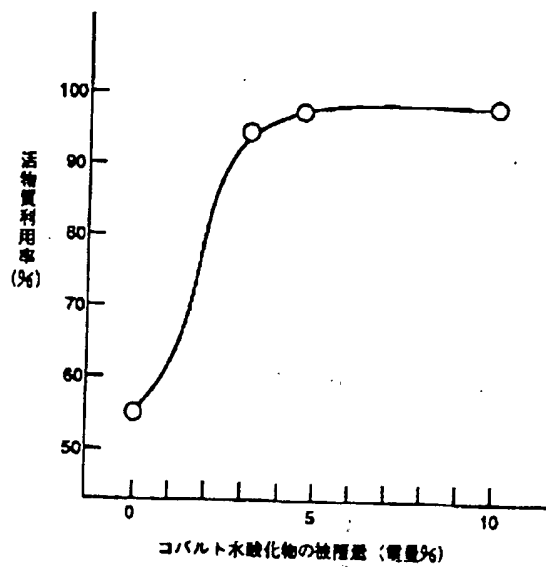
【図1】



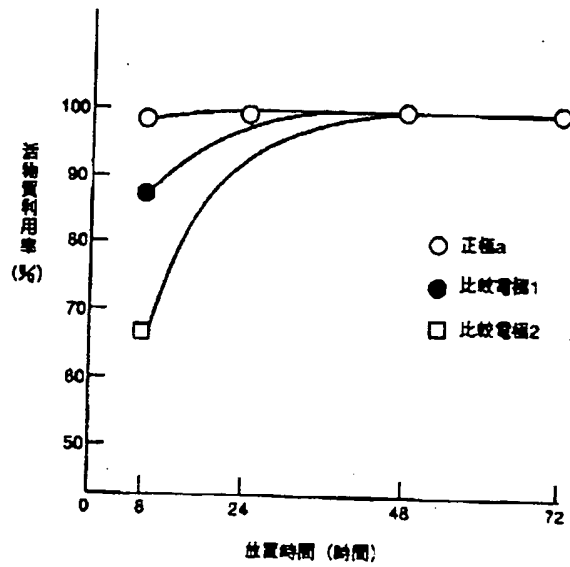
【図2】



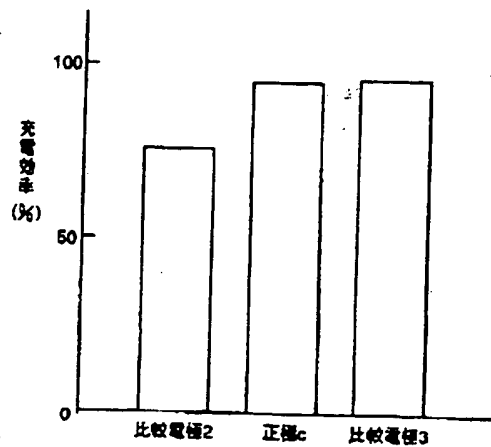
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72) 発明者 今泉 純一

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株
式会社田中化学研究所内

(72) 発明者 飯田 豊志

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株
式会社田中化学研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-021901

(43)Date of publication of application : 23.01.1998

(51)Int.Cl. H01M 4/26
H01M 4/52
// H01M 10/30

(21)Application number : 08-173407

(71)Applicant : YUASA CORP
TANAKA KAGAKU KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 03.07.1996

(72)Inventor : WATADA MASAHARU
OSHITANI MASAHIKO
IMAIZUMI JUNICHI
IIDA TOYOSHI

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF, AND POSITIVE ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate the formation of a conductive network by setting a composition of a Co compound with which the particle surface of Ni hydroxide is to be coated.

SOLUTION: This positive electrode active material is Ni hydroxide particle, for example, $\text{Ni}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}(\text{OH})_2$, whose surface is coated with a layer of Co hydroxide, for example, $\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.2}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0.1}$. Consequently, a conductive network can easily be formed and the period to leave this battery stand still after battery assembly can be shortened. Moreover, since the Co hydroxide is doped with Al, the Co hydroxide is kept in α -type structure and dissolution of the Co hydroxide in an electrolytic solution is accelerated and the formation of the conductive net work is made easier. Further, oxidation decomposition reaction of the electrolytic solution is suppressed and the high temperature charging efficiency of an electrode for which the active material is used is improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the positive electrode using the positive active material used for alkaline batteries, such as a nickel metal-hydride cell, a nickel-cadmium battery, and a nickel zinc cell, its manufacture method, and its positive active material.

[0002]

[Description of the Prior Art] as technology of attaining high-energy density-ization of a nickel hydride battery or a nickel-cadmium battery, in recent years, it replaces with the conventional sintering formula electrode, and the thing using a paste formula (non-sintering) electrode is performed to the nickel electrode which is a positive electrode. Since 95% or more of high porous body is used for the paste formula nickel electrode as an electrode substrate, it can be filled up with the nickel hydroxide which is an active material conventionally so much more than an electrode, consequently makes possible high capacity and high-energy density.

[0003] However, in a paste formula nickel electrode, only by being filled up with the nickel hydroxide particle which is an active material, there is an active material utilization factor only about 60%, and it does not result in practical use. Then, in order to raise an active material utilization factor, addition of various kinds of electric conduction addition agents, for example, nickel powder, a graphite powder, a cobalt compound, etc. is performed, and it is said especially that addition of a cobalt oxide is the most effective.

[0004] However, not all the cobalt oxides are effective as an additive for raising an active material utilization factor, and it is known that the effect will be greatly influenced by the crystal structure of a cobalt oxide. For example, although an effect is not accepted in Co_3O_4 , the effect is accepted in the cobalt oxide meltable to alkali, such as $\text{Co}(\text{OH})_2$ and CoO .

[0005] The mechanism of action of such an effective cobalt oxide is as follows. That is, a cobalt oxide dissolves into an alkaline-water solution, divalent cobalt complex ion generates, this complex ion deposits as cobalt hydroxide on the front face of a nickel hydroxide particle or a charge collector, the conductive network where the cobalt hydroxide which deposited connects between active material particles and between charge collectors by changing to oxy-cobalt hydroxide (CoOOH) conductive in initial-charge process is formed, and a high active material utilization factor becomes possible by this. In order to obtain a high active material utilization factor so that this may show, the dissolution deposit process in the inside of the alkaline-water solution of a cobalt oxide is important, and a conductive network fully needs to be formed.

[0006] In order to fully form a conductive network, after pouring in and obturating the alkali electrolytic solution on the cell which used the paste formula nickel electrode, by the former, leaving it for a long time, dissolving and distributing a cobalt additive in the meantime, and making a cobalt hydroxide layer form in the whole active material front face uniformly is performed. However, since neglect time was long, there was a problem that a process, for example, the Chemicals process etc., could not be smoothly advanced after cell assembly.

[0007] Then, in order to shorten neglect time, producing the active material particle which covered the cobalt hydroxide layer beforehand on the front face of a nickel hydroxide particle is proposed by JP,62-234867,A etc. Furthermore, raising the solubility to the alkali electrolytic solution is also performed by changing the crystal structure of the cobalt hydroxide to cover. For example, promotion of dissolution process is achieved by using the crystal structure of cobalt hydroxide as alpha type (between layers : - 8Å) from the usual beta type (between layers : 4.65Å).

[0008] By the way, in the high concentration alkali electrolytic solution, beta type cobalt hydroxide is stable and the dissolution rate is slow. On the other hand, alpha type cobalt hydroxide is unstable and changes to stable beta type cobalt hydroxide through cobalt complex ion. So, it is supposed at formation of a firm conductive network that the cobalt oxide of alpha type structure is desirable. However, beta type and alpha type live together and the original property is not yet pulled out fully as the cobalt hydroxide powder which composition of pure alpha type cobalt hydroxide is very difficult powder, and is generally called alpha type is indicated in the X diffraction view of JP,62-234867,A. This point is left behind as a technical problem which should be improved further.

[0009] On the other hand, carrying out compound addition of the oxide of rare earth elements or 2 group element etc. for improvement in the charging efficiency of a nickel electrode besides the thing aiming at the conductive grant mentioned above is performed on the additive. Having the operation which these compounds make oxygen-evolution potential of a nickel electrode **, increases an oxygen overvoltage, and raises the charging efficiency in the time of an elevated temperature is known.

[0010] However, adding two or more additives which set aside the purpose in this way to the nickel hydroxide particle which is the main active material made very difficult uniform restoration of the active material to an electrode substrate, or it reduced the active material utilization factor, and had the problem that production stabilized in respect of manufacture and quality could not be performed.

[0011] this invention targets to offer the positive active material for alkaline batteries as for which formation of a conductive network is made to an easy thing, to offer the manufacture method of such an active material, and to offer the positive electrode for alkaline batteries using such an active material by being made in view of the above-mentioned trouble etc., and setting the composition and the crystal structure of a cobalt compound which the particle front face of a nickel hydroxide is made to cover as a predetermined thing.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The positive active material for alkaline batteries, its manufacture method, and the positive electrode for alkaline batteries of this invention are as follows. In the chemical-composition formula in the all however, A They are elements other than Co. 1B group of a periodic table, 2A group, 2B group, 3A group, They are the element belonging to either 4A group, 5A group, 6A group, 7A group and eight groups, boron, or aluminum. B They are either a sulfate ion, a nitrate ion, a carbonate ion, boric-acid ion and phosphoric-acid ion. x is 0.05-0.5, y is {(valence of Element A)-2} xx/ (valence of Ion B), z is 0-0.5, and w is {(valence of Element A)-2} xz/ (valence of Ion B). As an element belonging to each group of A, an ytterbium, an erbium, a lanthanum, an yttrium, manganese, iron, titanium, copper, calcium, etc. are used, for example.

[0013] The positive active material for alkaline batteries according to claim 1 is characterized by forming the layer which consists of a cobalt hydroxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{Ax}(\text{OH})_2\text{By}$ in the front face of the particle of a nickel hydroxide whose chemical composition is $\text{nickel}_{1-z}\text{Az}(\text{OH})_2\text{Bw}$.

[0014] In invention according to claim 1, since the layer which consists of a cobalt hydroxide is formed in the front face of the particle of a nickel hydroxide, formation of a conductive network becomes easy and the neglect time after cell assembly is shortened. Moreover, since Element A is doped by the cobalt hydroxide, it is (i). A cobalt hydroxide is held at alpha type structure, the dissolution to the alkali electrolytic solution of a cobalt hydroxide is promoted, or formation of a conductive network becomes still easier, the oxidative degradation of (ii) alkali electrolytic solution is suppressed, and the charging efficiency in the time of the elevated temperature at the time of considering as an electrode improves.

[0015] The positive active material for alkaline batteries according to claim 2 is characterized by forming the layer which consists of a cobalt oxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{AxOOH}$ in the front face of the particle of a nickel hydroxide whose chemical composition is $\text{nickel}_{1-z}\text{Az}(\text{OH})_2\text{Bw}$.

[0016] In invention according to claim 2, since the layer which consists of a cobalt oxide is formed in the front face of the particle of a nickel hydroxide, formation of a conductive network becomes easy and the neglect time after cell assembly is shortened. And since the cobalt oxide is excellent in conductivity, a conductive network will become efficient and its active material utilization factor will improve. Moreover, since Element A is doped by the cobalt oxide, the oxidative degradation of the alkali electrolytic solution is suppressed and the charging efficiency in the time of the elevated temperature at the time of considering as an electrode improves.

[0017] The rate of a cobalt hydroxide [as opposed to / in addition to composition according to claim 1 or 2 / a nickel hydroxide in the positive active material for alkaline batteries according to claim 3] or a cobalt oxide is 3 - 15% of the weight.

[0018] In invention according to claim 3, a satisfying active material utilization factor and satisfying cell capacity are obtained. It is because sufficient conductivity by the conductive network is not secured, but decline in an active material utilization factor arises in less than 3% of the weight of a case, the amount of the nickel hydroxide which is an active material decreases in the case where it exceeds 15 % of the weight and cell capacity becomes small.

[0019] In composition according to claim 2, the cobalt oxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{AxOOH}$ carries out chemistry oxidation of the cobalt hydroxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{Ax}(\text{OH})_2\text{By}$, and the positive active material for alkaline batteries according to claim 4 is obtained.

[0020] In invention according to claim 4, after obtaining a cobalt hydroxide, a cobalt oxide is obtained easily.

[0021] The manufacture method of the positive active material for alkaline batteries according to claim 5 The particle of the nickel hydroxide whose chemical composition is $\text{nickel}_{1-z}\text{Az}(\text{OH})_2\text{Bw}$ is put into a reaction vessel. The solution containing the salt which consists of the salt and Element A which consist of cobalt and anion B, and anion B is dropped into the solution containing ammonia, or an ammonium-ion supply object and an alkali-metal hydroxide, controlling to pH 8-13. On the particle front face of a nickel hydroxide, the chemical composition is characterized by depositing the cobalt hydroxide which is $\text{Co}_{1-x}\text{Ax}(\text{OH})_2\text{By}$.

[0022] The manufacture method of the positive active material for alkaline batteries according to claim 6 is characterized by depositing a cobalt hydroxide like a claim 5, carrying out chemistry oxidation treatment of the cobalt hydroxide after that, and considering as the cobalt oxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{AxOOH}$.

[0023] A hydrogen peroxide, potassium persulfate, a hypochlorite, etc. are used as an oxidizer used for chemistry oxidation treatment.

[0024] In invention according to claim 5 or 6, since ammonia or the ammonium-ion supply object exists, the cobalt hydroxide of the single crystal structure is stabilized and is generated.

[0025] Moreover, in invention according to claim 6, a cobalt oxide is obtained easily.

[0026] The positive electrode for alkaline batteries according to claim 7 is a paste formula electrode, and is characterized by filling up a porous substrate with the nickel active material by which the layer which consists of a cobalt hydroxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2$ is formed in the front face of the particle of a nickel hydroxide whose chemical composition is $\text{Ni}_{1-z}\text{Al}_z(\text{OH})_2$, and constituting it.

[0027] In invention according to claim 7, since a firm conductive network is formed, high capacity and high-energy density become possible.

[0028] The positive electrode for alkaline batteries according to claim 8 is a paste formula electrode, and is characterized by filling up a porous substrate with the nickel active material by which the layer which consists of a cobalt oxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x\text{OOH}$ is formed in the front face of the particle of a nickel hydroxide whose chemical composition is $\text{Ni}_{1-z}\text{Al}_z(\text{OH})_2$, and constituting it.

[0029] In invention according to claim 8, since a firm and efficient conductive network is formed, the further high capacity and high-energy density become possible.

[0030] As a porous substrate of a claim 7 and a claim 8, a pierced steel plank, a metal mesh, the letter metal porous body of foaming, a fibrous metal porous body, etc. are used.

[0031]

[Embodiments of the Invention] Although the fundamental operation form of this invention is explained below, this invention is not restricted to this.

[0032] [Production of a nickel active material particle]

(1) production [of a nickel hydroxide particle]: -- after adding an ammonium sulfate in the solution which dissolved the nickel sulfate and the zinc sulfate by the predetermined ratio and generating an ammine metal complex in it, while agitating sodium-hydroxide solution violently, and while controlling to pH 10-13 -- being dropped -- zinc -- five-mol % -- the spherical nickel hydroxide particle which dissolved was obtained. The chemical composition was $\text{Ni}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}(\text{OH})_2$.

[0033] (2) Production of the nickel hydroxide particle covered with the cobalt hydroxide : (1) The obtained nickel hydroxide particle was supplied in the solution controlled by the ammonium sulfate and sodium-hydroxide solution to pH 8-13, and the solution and sodium-hydroxide solution which mixed the cobalt sulfate and the aluminum sulfate by the predetermined ratio to this were dropped [while agitating, and], controlling to pH 8-13. Under the present circumstances, it is desirable to hold by predetermined pH for for 10 minutes to 2 hours.

[0034] Subsequently, filtration, rinsing, and the nickel hydroxide particle (a nickel active material a particle is called hereafter) that carried out the vacuum drying and was covered with the cobalt hydroxide were obtained.

[0035] In addition, a setup of the amount of aluminum in a cobalt hydroxide was performed by adjusting the ratio of the nickel salt (nickel sulfate) dissolved in solution, and an aluminum salt (aluminum sulfate). The amount of covering of a cobalt hydroxide was 5 % of the weight, and the chemical composition of a cobalt hydroxide was $\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.2}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0.1}$. this -- cobalt -- a hydroxide -- drawing 1 -- an X diffraction -- a view -- being shown -- as -- being pure -- alpha -- type -- structure -- taking -- **** -- alkali -- the electrolytic solution (6 M-KOH solution) -- a dissolution rate -- the former -- beta -- type -- /- alpha -- type -- Co -- (- OH -) -- two -- comparing -- a big value -- having been shown .

[0036] (3) Production of the nickel hydroxide particle covered with the cobalt oxide : (2) The cobalt hydroxide which carried out chemistry oxidation treatment and has covered the obtained nickel active material a particle with hypochlorous-acid solution was transformed to $\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{OOH}$ which is a high order cobalt oxide. That is, the nickel hydroxide particle (a nickel active material b particle is called hereafter) covered with the cobalt oxide was obtained. The conductivity of this nickel active material b particle was higher than oxy-nickel hydroxide.

[0037] [Production of a paste formula positive electrode]

(1) Production of a positive electrode using the nickel active material a particle : the solution 20 weight section which dissolved thickeners, such as a carboxymethyl cellulose, in the nickel active material a particle 80 weight section was added and kneaded, it considered as the shape of a paste, 95% of nickel porous-body substrate was filled up with this, it pressed after dryness, and the positive electrode (a positive electrode a is called hereafter) was produced.

[0038] (2) Production of a positive electrode using the nickel active material b particle : replace with a nickel active material a particle, use a nickel active material b particle, and it is (1). The positive electrode (a positive electrode b is called hereafter) was produced similarly.

[0039] About the [solubility of cobalt to the alkali electrolytic solution] nickel active material a particle, the solubility of the cobalt in the inside of the alkali electrolytic solution was investigated. Drawing 2 shows the relation between the mole ratio of the cobalt/aluminum in a cobalt hydroxide, and the relative value of the amount of cobalt dissolutions after carrying out fixed time neglect into the KOH electrolytic solution. The dissolution rate increased with the increase in the amount of dopes of a different-species element (here aluminum), became the maximum by the mole ratio 0.3, and maintained the value also with 0.5 [high]. On the other hand, the increase in the amount of dopes causes reduction of the amount of cobalt required for formation of a conductive network. Therefore, as for the mole ratio of the amount of dopes of a different-species element, 0.05-0.5 are desirable.

[0040] About the [active material utilization factor] nickel active material a particle, the relation between the amount of covering of a cobalt hydroxide and an active material utilization factor was investigated. Drawing 3 shows the result. When the amount of covering is 3 % of the weight or more so that drawing 3 may show, 95% or more of high active material utilization factor is obtained. Since cell capacity will be made small, it is not desirable to make the amount of covering into the value exceeding 15 % of the weight from a practical standpoint on the other hand. Therefore, as for the amount of

covering, it is desirable that it is 3 - 15 % of the weight.

[0041] [Relation between the immersing time in the inside of the alkali electrolytic solution, and an active material utilization factor]

(1) About the positive electrode a, the relation between the immersing time in the inside of the alkali electrolytic solution and an active material utilization factor was investigated. On the other hand, it investigated similarly about the positive electrode (a reference electrode 1 is called) using the nickel hydroxide particle covered with beta type cobalt hydroxide as an active material, and the positive electrode (a reference electrode 2 is called) using the nickel hydroxide particle which carried out mixed addition of the 1 cobalt-oxide powder as an active material.

[0042] Drawing 4 shows the result. In the positive electrode a, conventionally which are reference electrodes 1 and 2, unlike the electrode, even if the immersing time to the alkali electrolytic solution was a short time, the high active material utilization factor was obtained.

[0043] Thus, in a positive electrode a, since the different-species element is doped to the cobalt hydroxide of a nickel active material a particle, a cobalt hydroxide can be made to take alpha type structure, and the solubility to the alkali electrolytic solution improves to it. Consequently, the neglect time after cell assembly will be shortened more greatly than before.

[0044] (2) The high active material utilization factor was obtained, without carrying out ***** dependence similarly, about a positive electrode b, at the immersing time to the alkali electrolytic solution, when the relation between the immersing time in the inside of the alkali electrolytic solution and an active material utilization factor was investigated.

[0045] The aluminum of the cobalt hydroxide of a [charging efficiency in time of elevated temperature] nickel active material a particle produced the positive electrode c which it comes to replace by the ytterbium, and the charging efficiency with an elevated temperature of 40 degrees C was investigated. That is, it comes to cover a chemical composition the particle front face of a nickel hydroxide whose chemical composition of this nickel active material particle is nickel_{0.95}Zn_{0.05}(OH)₂ with the cobalt hydroxide which is Co_{0.8}Yb_{0.2}(OH)₂ (SO₄)_{0.1}, and the amount of covering is 5 % of the weight.

[0046] On the other hand, it investigated similarly about the positive electrode (a reference electrode 3 is called) using the nickel hydroxide particle which carried out mixed addition of the above-mentioned reference electrode 2 and the ytterbium-oxide powder as an active material. In addition, it is known that a ytterbium oxide has the operation which raises the charging efficiency of a nickel electrode.

[0047] Drawing 5 shows the result. The positive electrode c is excellent in the charging efficiency in the time of an elevated temperature like the reference electrode 3 so that drawing 5 may show.

[0048]

[Effect of the Invention]

(1) Since the layer which consists of a cobalt hydroxide is formed in the front face of the particle of a nickel hydroxide according to the positive active material for alkaline batteries according to claim 1, formation of a conductive network can be made to an easy thing, therefore the neglect time after cell assembly can be shortened, and shortening of the manufacturing process of a cell can be attained.

[0049] Moreover, since Element A is doped to the cobalt hydroxide, it is (i). The dissolution to the alkali electrolytic solution of a cobalt hydroxide can be promoted, or formation of a conductive network is made to a still easier thing, the oxidative degradation of (ii) alkali electrolytic solution can be suppressed, and the charging efficiency in the time of the elevated temperature at the time of considering as an electrode can be improved.

[0050] (2) Since the layer which consists of a cobalt oxide is formed in the front face of the particle of a nickel hydroxide according to the positive active material for alkaline batteries according to claim 2, formation of a conductive network can be made to an easy thing, therefore the neglect time after cell assembly can be shortened, and shortening of the manufacturing process of a cell can be attained.

[0051] And since the cobalt oxide is excellent in conductivity, a conductive network is made as for it to an efficient thing, and it can improve an active material utilization factor.

[0052] Moreover, since Element A is doped to the cobalt oxide, the oxidative degradation of the alkali electrolytic solution can be suppressed and the charging efficiency in the time of the elevated temperature at the time of considering as an electrode can be improved.

[0053] (3) According to the positive active material for alkaline batteries according to claim 3, a satisfying active material utilization factor and satisfying cell capacity can be obtained.

[0054] (4) According to the positive active material for alkaline batteries according to claim 4, after obtaining a cobalt hydroxide, a cobalt oxide can be obtained easily.

[0055] (5) According to the manufacture method of the positive active material for alkaline batteries according to claim 5, since ammonia or the ammonium-ion supply object exists, it is stabilized, the cobalt hydroxide of the single crystal structure can be generated, and an active material according to claim 1 can be obtained certainly.

[0056] (6) According to the manufacture method of the positive active material for alkaline batteries according to claim 6, since ammonia or the ammonium-ion supply object exists, it is stabilized and the cobalt hydroxide of the single crystal structure can be generated, and so, a cobalt oxide is also stabilized and can be generated. And since a cobalt oxide is obtained only by carrying out chemistry oxidation treatment of the cobalt hydroxide, it is easy. Therefore, an active material according to claim 2 can be obtained certainly and easily.

[0057] (7) According to the positive electrode for alkaline batteries according to claim 7, high capacity and high-energy density can be made possible.

[0058] (8) According to the positive electrode for alkaline batteries according to claim 8, further high capacity and high-energy density can be made possible.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The positive active material for alkaline batteries characterized by forming the layer which consists of a cobalt hydroxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{Ax}(\text{OH})_2\text{By}$ in the front face of the particle of a nickel hydroxide whose chemical composition is $\text{nickel}_{1-z}\text{Az}(\text{OH})_2\text{Bw}$. In the above-mentioned chemical-composition formula, A is elements other than Co. However, 1B group of a periodic table, They are the element belonging to either 2A group, 2B group, 3A group, 4A group, 5A group, 6A group, 7A group and eight groups, boron, or aluminum. B They are either a sulfate ion, a nitrate ion, a carbonate ion, boric-acid ion and phosphoric-acid ion. x is 0.05-0.5, y is $\{(\text{valence of Element A}) - 2 \} \text{xx} / (\text{valence of Ion B})$, z is 0-0.5, and w is $\{(\text{valence of Element A}) - 2 \} \text{xz} / (\text{valence of Ion B})$.

[Claim 2] The positive active material for alkaline batteries characterized by forming the layer which consists of a cobalt oxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{AxOOH}$ in the front face of the particle of a nickel hydroxide whose chemical composition is $\text{nickel}_{1-z}\text{Az}(\text{OH})_2\text{Bw}$. In the above-mentioned chemical-composition formula, A is elements other than Co. However, 1B group of a periodic table, They are the element belonging to either 2A group, 2B group, 3A group, 4A group, 5A group, 6A group, 7A group and eight groups, boron, or aluminum. B It is either a sulfate ion, a nitrate ion, a carbonate ion, boric-acid ion and phosphoric-acid ion, x is 0.05-0.5, z is 0-0.5, and w is $\{(\text{valence of Element A}) - 2 \} \text{xz} / (\text{valence of Ion B})$.

[Claim 3] The positive active material for alkaline batteries of the cobalt hydroxide to a nickel hydroxide, or a cobalt oxide according to claim 1 or 2 which is 3 - 15 % of the weight comparatively.

[Claim 4] The positive active material for alkaline batteries according to claim 2 obtained by the cobalt oxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{AxOOH}$ carrying out chemistry oxidization of the cobalt hydroxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{Ax}(\text{OH})_2\text{By}$. However, in the above-mentioned chemical-composition formula, B is either a sulfate ion, a nitrate ion, a carbonate ion, boric-acid ion and phosphoric-acid ion, and y is $\{(\text{valence of Element A}) - 2 \} \text{xx} / (\text{valence of Ion B})$.

[Claim 5] The particle of the nickel hydroxide whose chemical composition is $\text{nickel}_{1-z}\text{Az}(\text{OH})_2\text{Bw}$ is put into a reaction vessel. The solution containing the salt which consists of the salt and Element A which consist of cobalt and anion B, and anion B is dropped into the solution containing ammonia, or an ammonium-ion supply object and an alkali-metal hydroxide, controlling to pH 8-13. The manufacture method of the positive active material for alkaline batteries characterized by depositing the cobalt hydroxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{Ax}(\text{OH})_2\text{By}$ on the particle front face of a nickel hydroxide. In the above-mentioned chemical-composition formula, A is elements other than Co. However, 1B group of a periodic table, They are the element belonging to either 2A group, 2B group, 3A group, 4A group, 5A group, 6A group, 7A group and eight groups, boron, or aluminum. B They are either a sulfate ion, a nitrate ion, a carbonate ion, boric-acid ion and phosphoric-acid ion. x is 0.05-0.5, y is $\{(\text{valence of Element A}) - 2 \} \text{xx} / (\text{valence of Ion B})$, z is 0-0.5, and w is $\{(\text{valence of Element A}) - 2 \} \text{xz} / (\text{valence of Ion B})$.

[Claim 6] The particle of the nickel hydroxide whose chemical composition is $\text{nickel}_{1-z}\text{Az}(\text{OH})_2\text{Bw}$ is put into a reaction vessel. The solution containing the salt which consists of the salt and Element A which consist of cobalt and anion B, and anion B is dropped into the solution containing ammonia, or an ammonium-ion supply object and an alkali-metal hydroxide, controlling to pH 8-13. On the particle front face of a nickel hydroxide, the cobalt hydroxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{Ax}(\text{OH})_2\text{By}$ is deposited. Then, the manufacture method of the positive active material for alkaline batteries characterized by carrying out chemistry oxidation treatment of the cobalt hydroxide, and considering as the cobalt oxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{AxOOH}$. In the above-mentioned chemical-composition formula, A is elements other than Co. However, 1B group of a periodic table, They are the element belonging to either 2A group, 2B group, 3A group, 4A group, 5A group, 6A group, 7A group and eight groups, boron, or aluminum. B They are either a sulfate ion, a nitrate ion, a carbonate ion, boric-acid ion and phosphoric-acid ion. x is 0.05-0.5, y is $\{(\text{valence of Element A}) - 2 \} \text{xx} / (\text{valence of Ion B})$, z is 0-0.5, and w is $\{(\text{valence of Element A}) - 2 \} \text{xz} / (\text{valence of Ion B})$.

[Claim 7] The positive electrode for alkaline batteries characterized by filling up a porous substrate with the nickel active material by which the layer which consists of a cobalt hydroxide whose chemical composition is $\text{Co}_{1-x}\text{Ax}(\text{OH})_2\text{By}$ is formed in the front face of the particle of a nickel hydroxide whose chemical composition it is a paste formula electrode and is $\text{nickel}_{1-z}\text{Az}(\text{OH})_2\text{Bw}$, and constituting it. In the above-mentioned chemical-composition formula, A is elements other than Co. However, 1B group of a periodic table, They are the element belonging to either 2A group, 2B group, 3A group, 4A group, 5A group, 6A group, 7A group and eight groups, boron, or aluminum. B They are either a sulfate ion, a nitrate ion, a carbonate ion, boric-acid ion and phosphoric-acid ion. x is 0.05-0.5, y is $\{(\text{valence of Element A}) - 2 \} \text{xx} / (\text{valence of Ion B})$, z

is 0-0.5, and w is $\{(valence\ of\ Element\ A\)-2\} \ xz / (valence\ of\ Ion\ B)$.

[Claim 8] The positive electrode for alkaline batteries characterized by filling up a porous substrate with the nickel active material by which the layer which consists of a cobalt oxide whose chemical composition is $Co_{1-x}A_xOOH$ is formed in the front face of the particle of a nickel hydroxide whose chemical composition it is a paste formula electrode and is $nickel_{1-z}A_z(OH)_2B_w$, and constituting it. In the above-mentioned chemical-composition formula, A is elements other than Co. However, 1B group of a periodic table, They are the element belonging to either 2A group, 2B group, 3A group, 4A group, 5A group, 6A group, 7A group and eight groups, boron, or aluminum. B It is either a sulfate ion, a nitrate ion, a carbonate ion, boric-acid ion and phosphoric-acid ion, x is 0.05-0.5, z is 0-0.5, and w is $\{(valence\ of\ Element\ A\)-2\} \ xz / (valence\ of\ Ion\ B)$.

[Translation done.]